

DERWENT-ACC-NO: 1987-332256
DERWENT-WEEK: 198747 ✓
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Paper with antibacterial and mould-control action - comprises zeolite retaining germicidal metal attached to or, contained in paper

PATENT-ASSIGNEE: HAGIWARA GIKEN KK[HAGIN], KANEBO LTDIKEN
KK[KANE], MARUSAN
SEISHI KK[MARUN], SHINAGAWA NENRYO KK[SHIZ]

PRIORITY-DATA: 1986JP-0078384 (April 7, 1986)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 62238900 A	October 19, 1987	N/A	010	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP62238900A	N/A	1986JP-0078384	April 7, 1986

INT-CL (IPC): D21H001/10; D21H005/22

ABSTRACTED-PUB-NO: JP62238900A

BASIC-ABSTRACT: Paper with antibacterial and mould-controlling action has zeolite retaining germicidal metal attached to the surface of the paper or contained in its interior.

The zeolite pref. has coating obtd. by treating with silicone resin or fluoro-resin. The zeolite content is pref. at least 0.01% based on dry paper. The total amt. of the germicidal metal is pref. 0.002% based on anhydrous zeolite to satn. amt. (ion-exchange capacity of the zeolite). The cation-exchange capacity of the zeolite is at least 1 meq/g based on anhydrous zeolite. The zeolite is pref. of powder having ave. particle size of up to 30 microns.

Mfr. of paper with antibacterial and mould-controlling action comprises causing zeolite having cation-exchange capacity of at least 1 meq/g and ave. particle size of up to 30 microns to retain at least one germicidal metal and attaching the obtd. antibacterial zeolite to the surface of paper or causing it to be

contained in the paper in amt. of 0.01% based on dry paper.

ADVANTAGE - Antibacterial action is sustained over a long time. The antibacterial zeolite is almost harmless. Even relatively small content of the antibacterial zeolite has sufficient antibacterial effect.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS:

PAPER ANTIBACTERIAL MOULD CONTROL ACTION COMPRISE ZEOLITE
RETAIN GERMICIDE
METAL ATTACH CONTAIN PAPER

DERWENT-CLASS: A97 D22 E33 F09

CPI-CODES: A04-E10; A06-A00E1; A12-B08; A12-W06B; A12-W06C; D09-A01A;
E31-P02B;
F05-A06B; F05-A06D;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

A100 A111 A313 A429 A430 A547 A940 B114 B701 B713

B720 B831 C108 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781

M903 M904 P220 P241 Q261 Q324 R043

Markush Compounds

198747-D5001-U

Registry Numbers

87140 1286M

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0210 0231 0941 1306 2729 2798

Multipunch Codes: 014 04- 05- 062 064 229 38- 445 477 657 688

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1987-142047

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-238900

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)10月19日

D 21 H 5/22
1/10
1/22

D-7633-4L

7633-4L

B-7633-4L 審査請求 未請求 発明の数 2 (全10頁)

⑮ 発明の名称 抗菌ならびに防カビ機能を有する紙及びその製造方法

⑯ 特 願 昭61-78384

⑰ 出 願 昭61(1986)4月7日

⑱ 発 明 者	萩 原 善 次	草津市橋岡町3番地の2
⑲ 発 明 者	上 野 山 巖	和泉市太町145番地の33
⑳ 発 明 者	梶 川 正 一	鳩ヶ谷市辻813-22
㉑ 発 明 者	安 藤 聡	大阪市城東区鴎野西5の1の2の604
㉒ 発 明 者	本 井 実	原町市青葉町1-12-1
㉓ 出 願 人	鐘 紡 株 式 会 社	東京都墨田区墨田5丁目17番4号
㉔ 出 願 人	品川燃料株式会社	東京都港区海岸一丁目4番22号
㉕ 出 願 人	丸三製紙株式会社	東京都足立区柳原1丁目21番27号
㉖ 出 願 人	株式会社萩原技研	草津市橋岡町3番地の2
㉗ 代 理 人	弁理士 松井 光夫	

明 細 書

1 発明の名称

抗菌ならびに防カビ機能を有する紙
及びその製造方法

2 特許請求の範囲

1. 殺菌作用を有する金属を保持したゼオライトを紙の表面に付着し、または内部に含有してなる抗菌ならびに防カビ機能を有する紙。
2. 殺菌作用を有する金属を保持したゼオライトが、シリコーン樹脂または弗素樹脂で処理して得られたコーティングを有する特許請求の範囲第1項記載の紙。
3. 殺菌作用を有する金属が銀、銅、亜鉛、錫の金属群より選ばれた1種または2種以上の金属であり、該金属がイオン状態でゼオライトに保持されている特許請求の範囲第1項又は第2項記載の紙。
4. 殺菌作用を有する金属を保持したゼオライトの含有量が少なくとも0.01% (乾燥した紙基準) である特許請求の範囲第1項ないし第3項

のいずれか一つに記載の紙。

5. ゼオライト中の殺菌作用を有する金属の総量が0.002% (無水ゼオライト基準) ないし飽和量の範囲にある特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか一つに記載の紙。

6. ゼオライトの陽イオン交換容量が1 meq/g (無水ゼオライト基準) 以上である特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれか一つに記載の紙。

7. ゼオライトが平均粒子径30μm以下の粉末状である特許請求の範囲第1項ないし第6項のいずれか一つに記載の紙。

8. 陽イオン交換容量が1 meq/g (無水ゼオライト基準) 以上で且つ平均粒子径が30μm以下のゼオライトに殺菌性を有する金属の一種類以上を保持させて抗菌性ゼオライトを調製し、これを製紙における表面コート of 工程で紙の表面に施与付着せしめるか又は抄紙工程で紙の内部に含有せしめ、この際抗菌性ゼオライトの含有量が少なくとも0.01% (乾燥した紙基準) にな

るように調節する抗菌ならびに防カビ機能を有する紙を製造する方法。

9. ビオライトに殺菌性を有する金属を保持させた後に、更にこれにシリコーン樹脂又は非素樹脂で処理してコーティングを施す特許請求の範囲第8項記載の方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は抗菌ならびに防カビ機能を有する紙、及びそれを製造する方法に関する。さらに詳しくは、本発明は殺菌作用を有する金属を安定に保持させたゼオライトを紙や板紙等の表面に付着させまたはその内部に含有させてなる抗菌ならびに防カビ機能を有する紙、及びそれを製造する方法を提供するものである。

(従来の技術および問題点)

各種の紙や板紙の製造に使用される製紙用パルプは、周知のように、セルロース繊維より構成されており、これは微生物による攻撃を受けて劣化され易い。紙の製造に際しては、各種の

添加剤が使用される。例えば、紙を不透明にして白色度を増大させたり、紙の表面を平滑にして印刷性を向上させる目的で、パルプに充填剤(白土、タルク、ケイソウ土、炭酸カルシウム、酸化チタン等)が添加されたり、また紙を着色する目的で染料(例えばアニリン等)や顔料(例えばクロムイエロー、群青等)が使用される。さらに紙の表面や内部の空隙を耐水性のコロイド物質でうめて水やインク等の浸透を抑えるために各種のライジング剤が使用される(例えばロジン、澱粉、膠、CHC(カルボキシメチルセルロース)、PVA(ポリビニルアルコール)ワックスエマルジョン等)。紙の構成成分である各種セルロースならびに上述した各種の添加剤は細菌や真菌等の微生物により犯されやすい欠点がある。本発明者は市販の各種の紙や板紙を入手してカビ抵抗性試験をASTM G-21や他の試験方法に準拠して実施したところいずれの試料についてもカビの発育が認められた。かかるカビの発育や発生を極力防止して紙の劣化や品

質の低下を最少にしてその長期間の保存に耐えるようにするために本発明者等は紙や板紙等に適した抗菌剤について鋭意検討を加えた。その結果、殺菌作用を有する金属を安定に保持させたゼオライト(以下、抗菌性ゼオライトとも言う)を付着又は含有してなる紙は公知の有機系の抗菌剤を含む紙に比較して、多くの特徴や利点があり、防カビ機能もより優れていることを見出した。さらに上記の抗菌性ゼオライトを含有してなる紙は真菌(カビ菌)のみならず、一般の細菌についても、抗菌力が市販の有機系の抗菌加工した紙より大きく、かつ長期間にわたり、抗菌効果が持続されることを見出して本発明に到達した。

(発明の構成)

即ち、本発明は殺菌作用を有する金属を保持したゼオライトを紙の表面に付着またはその内部に含有してなる抗菌ならびに防カビ機能を有する紙、及びそれを製造する方法を提供するものである。本発明において使用される紙系

材は洋紙、和紙何れでも差し支えない。紙としては、例えば種種紙、家庭用薄葉紙、薄葉紙、包装用紙、塗工紙、非塗工紙、印刷用紙、簿記用紙、新聞巻きとり紙等は何れも好適な素材であり、また板紙としては段ボール紙、白板紙、黄板紙、チップボール、色板紙、建材原紙、紙幣原紙、台紙、しん紙等は何れも使用可能な素材である。本発明の紙中に占める殺菌作用を有する金属を保持しているゼオライト即ち抗菌性ゼオライトの含有量は、抗菌性ゼオライトを紙の表面に付着させる方法またはその内部に含有させる方法の何れの場合でも、少なくとも0.01%(乾燥した紙基準)であることが、好ましい抗菌ならびに防カビ効果を発揮するに望ましいことである。具体的に本発明の紙用組成物中に占める抗菌性ゼオライトの含有量は通常0.01~30%が望ましい範囲である。最も好ましい範囲は0.03~20%であり、この最適範囲内の抗菌性ゼオライトの含有量では、その各種紙への分散が良好に行なわれた場合に紙自体の物

性、強度等に甚しく悪影響を与えて劣化をきたすこともなく、且つその抗菌・防カビ機能も十分に持続される。

次に、本発明で使用するゼオライト素材について述べる。本発明で抗菌性金属の保持母体に適したゼオライトとしてはイオン交換容量が1 meq/g（無水基準）以上で且つ比表面積の大きい多孔質なもの好ましく、例えば合成品としてはA型、X型、またはY型ゼオライト、合成モルデナイト、ハイシリカゼオライト等が使用好適なゼオライトとして例示され、一方天然品としてはモルデナイト、クリノプチロライト、チャバサイト等が使用好適なゼオライトとして例示される。前記のゼオライトは、紙や板紙等の表面に付着又は内部に含有されるので、出来るだけ粒子径の小さな粉状品が適している。平均粒子径（ D_{av} ）30 μm 以下のゼオライト粉末が、紙類への表面付着又は内面への均一分散を行ううえで好適である。上記のゼオライト粉末は出来るだけ2次凝集の少ないものがより好ま

しい。本発明で使用するゼオライト母体の陽イオン交換容量はできるだけ大きいものが望まれ、少なくとも上記の値が1 meq/g（無水基準）以上であって、さらに抗菌性金属イオンとのイオン交換速度の大きいものが好ましい。かかる特性を有するゼオライトを使用することにより、抗菌金属イオンの保持量をイオン交換法により任意に調節して所定の性能を有する抗菌性ゼオライトを調製することが容易になる。

本発明に於ては、殺菌作用を有する金属としては、銀（1価）、銅（1または2価）、亜鉛（2価）、錫（2または4価）等が挙げられる。このような金属群より選ばれた1種または2種以上の金属をイオン状態で保持しているゼオライトが前述の各種の紙の表面に付着又は内部に均一分散されており、これがために抗菌ならびに防カビ機能が紙全般にわたって一様に且つ強力に発揮される。本発明で使用するゼオライト中の殺菌作用を有する金属の総量は、一般的に言って、0.002%（無水基準）ないし飽和

量（飽和量とは使用するゼオライトのイオン交換容量の飽和値）の範囲のものが望ましい。上記範囲の抗菌性ゼオライトを紙の表面に付着またはその内部に含有している紙は一般細菌や真菌（カビ菌）に対して充分な抗菌効果を発揮することが、カビ類に対する抵抗試験やカビ類、一般細菌に対する死滅率の測定等の抗菌力の評価試験により認められた。

本発明の抗菌ならびに防カビ機能を有する紙の調製に際しては、既述したような抗菌性ゼオライト粉末の粉末またはスラリー例えばCMC／水／抗菌性ゼオライト、MC（メチルセルローズ）／水／抗菌性ゼオライト、PVA／水／抗菌性ゼオライト等のスラリー液）が使用され、噴霧法その他の方法により紙や板紙等の表面に付着させ、または抄紙工程で紙素材の内部に上記物質を含有させて本発明の紙が得られる。

また、上述した抗菌性ゼオライトをコーティング剤で処理したコーティング済み抗菌性ゼオライトを本発明において用いてもよい。即ち、

殺菌作用を有する金属を保持したゼオライトを疎水性のシリコーン樹脂系コーティング剤または非素樹脂系コーティング剤またはその溶媒希釈液で処理して得られたコーティング済みの抗菌性ゼオライトを紙の表面に付着またはその内部に含有してなる抗菌ならびに防カビ機能を有する紙用組成物をも本発明は包含する。上述のコーティング済みの抗菌性ゼオライトを使用する効果は、抗菌効果及び防カビ効果が長期間に亘って持続することにある。該コーティングにより、抗菌効果又は防カビ効果が低下することはない。

前述のコーティング剤で抗菌性ゼオライトを処理することにより、その表面にうすいコーティング剤の皮膜が形成されるか、または濡れが形成され、これらが保護膜となって紙中の各種成分、充填剤、夾雑物等と抗菌性ゼオライトとが相互作用することを防ぐ効果があると考えられる。本発明で使用する抗菌性ゼオライトのコーティング剤としては、既述のように、シリコ

ーン樹脂系コーティング剤または弗系樹脂系コーティング剤が好適である。これらのコーティング剤またはその希釈液が抗菌性ゼオライトの表面処理に使用される。前記コーティング剤の希釈液としては好ましくは難燃性の溶媒が適当である。抗菌ゼオライトの処理に際しては、これをコーティング剤液またはその希釈液に浸漬する方法が簡単な方法として挙げられる。浸漬は加熱により活性化した抗菌性ゼオライトを使用して常温又は加温下を実施してもよい。浸漬終了後固相を液相より分離し、次いでゼオライト相を常圧または減圧下に加温してコーティング剤の希釈に使用された溶媒を固相より除去すれば所定量のコーティング剤で処理された本発明で使用する抗菌性ゼオライトが得られる。これをさらに粉碎してDav が30 μ m以下の粒度に調整して使用するのが好ましい。前述の浸漬法の代りに、抗菌性ゼオライトとコーティング剤またはこれの希釈液の所定量を混和機等を用いて、常温ないし加温下で混和（ニーディング）

する方法を採用してもよい。かかる方法により、2次凝集の少ないコーティング済みの抗菌性ゼオライトが得られる。シリコン系のコーティング剤の好ましい例としては、信越化学工業株式会社製の商品名KF-96 の如きジメチルシロキサン系のコーティング剤、KF-99 の如きメチルハイドロジェンポリシロキサン系のコーティング剤、KC-88 の如きメチルトリクロロシラン系のコーティング剤、KBH-3103C の如きシランカップリング剤等が挙げられる。これらの市販品は化学的にも熱的にも比較的安定であり且つ耐久性にも優れているので、本発明においてコーティング剤として好適である。即ち、これらの使用により前記ゼオライトに対して安定したシリコン皮膜を形成させることが可能である。なお上記のシリコン系コーティング剤を希釈して使用する際は、その希釈剤としての炭化水素系、芳香族系等の多くの溶媒の使用が可能であるが、皮膜形成後の熱処理を実施する場合を考慮すれば、難燃性で且つ熱的に安定な溶媒、

例えば四塩化炭素、トリクロロエチレン等の溶媒が好ましいものとして例示される。上述のシリコン系のコーティング剤の代りに弗系系のコーティング剤も使用可能である。例えば住友スリーエム株式会社製のJX-900、FC-721等の弗系系コーティング剤。あるいはこれらを塩素系の溶媒で希釈した液は本発明で使用する抗菌性ゼオライトのコーティング形成に有効である。

本発明の抗菌ならびに防カビ機能を有する紙の製造法を要約すれば下記の如くである。陽イオン交換容量が1 meq/g（無水基準）以上で且つ平均粒子径が30 μ m以下のゼオライトに特許請求の範囲第3項記載の殺菌性を有する金属を単独または複数以上保持させたいわゆる抗菌性ゼオライトを調整し、該抗菌性ゼオライトまたは、これをさらにコーティング剤により処理して得られたコーティング済み抗菌性ゼオライトを紙の表面に付着せしめるいわゆる表面コートの上工程または抄紙工程で紙の内部に該ゼオライトまたはコーティング済みゼオライトを含有せ

しめる方法によって、抗菌性ゼオライトの含有量が紙中に少なくとも0.01%（乾燥した紙基準）になるように調整すれば、本発明の紙を得ることが可能である。

本発明の方法を適用することにより抗菌・防カビ機能を有する各種の紙や板紙が得られ、この物は抗菌性・防カビ性を必要とする分野で広汎な用途を有する。例えば紙としては新聞紙、印刷・筆記用紙、図画用紙、非塗工紙（例：上質紙、中質紙、グラビア用紙、ポンド紙、フルス、ノート用紙、ケント紙等）、塗工紙（例：アート紙、コート紙、経度コート紙等）、包装用紙、ロール紙、薄葉紙、家庭用薄葉紙（例：ティッシュペーパー、ナプキンまたはタオル用紙、生理用紙等）、および濾紙（例：加工厚紙、吸いとり紙、電気絶縁紙、カード用紙、陽子紙等）を抗菌化することが可能である。板紙としてはダンボール、白板紙、黄板紙、チップボール、色板紙、建材用の厚紙、紙管用の厚紙およびその他の板

紙類を本発明を適用して、種々の要求度に応じて抗菌化することも可能である。

(発明の効果)

本発明の抗菌ならびに防カビ機能を行う紙の主な特徴や利点を要約すれば下記の如くである。

- (a) 無機系の特定した抗菌性ゼオライトまたはコーティングされた抗菌性ゼオライトを紙用組成物は含有しているので、これの変質や性能低下にもとづく紙質の低下は起らない。
- (b) 紙からの抗菌剤の溶出や揮発にもとづく損失は無視しうる程小さい。
- (c) 一般細菌やカビ類に対して優れた抗菌効果を発揮し、且つ抗菌力が長期間に亘って持続される。
- (d) 本発明で使用する無機系の特定した抗菌性ゼオライトの毒性は極めて少なく、殆んど無害である。
- (e) 紙自身の抗菌力のみならず、これと接触する雰囲気(気相、液相)の抗菌や殺菌にも効果

KH_2PO_4 (0.7g), K_2HPO_4 (0.7g), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.7g), NH_4NC_3 (1.0g), NaCl (0.005g), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.002g), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.002g), $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.001g), 寒天(15g), および純水1000mlよりなる培地を使用した。試験菌としては *Aspergillus niger* (ATCC 9642), *Penicillium f-uniculosum* (ATCC 9644), *Chaetomium globosum* (ATCC 6205), *Trichoderma T-1* (ATCC 9645), および *Aureobasium Pullulans* (ATCC 9348) の5種を用い、これらの菌を混合培養した。培養は相対湿度(R.H.)85~95%で30日間実施して試験効果の評価を下記の5段階に別けて行った。

評価記号	備 考
0	菌の発育がまったくない。
1	わずかな発育(10%以下)。
2	少し発育(10~30%)。
3	中間的な発育(30~60%)。
4	はげしく発育(60~100%)。

を発揮する。

(f) 所定の抗菌効果をあげるために紙中の抗菌性ゼオライトの含有量は比較的少量ですむ利点がある。

(g) 本抗菌剤は熱的に安定で且つ難燃性であり、さらに抗菌性ゼオライトの本発明の使用量の範囲では紙の構造の劣化を起さない。

(h) 本発明の紙の抗菌力の経時低下は僅少であり、有機系の抗菌剤を含むそれと異なり抗菌効果が長期間持続する。

(i) 本発明の紙は抗菌性のみならずゼオライト本来の吸湿効果も有しているため、除湿効果も保持している。

(実施例)

次に本発明の実施の態様を実施例により説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。実施例中のパーセント値は、重量%を意味する。

本発明の実施例に示されたカビ低抗性評価試験はASTM-21の試験法に準拠して行なわれた。

さらに抗菌力の評価に関連して、細菌ならびに真菌の死滅率の測定が本発明の抗菌性の紙を用いて実施されたがこれは下記の方法によった。

細菌：細菌懸濁液(10^4 個/ml) 1mlを被験物質懸濁液(100mg/ml) 9mlの中へ注入混和し、37℃で所定時間作用させ、その0.1mlをHueller Hinton培地に分散させ、37℃、24時間後生存個体数を測定し、またはそれより死滅率を求めた。

真菌：孢子懸濁液(10^4 個/ml) 1mlを被験懸濁液(100mg/ml) 9mlの中へ注入混和し、30℃で所定時間作用させ、その0.1mlをサブロウ寒天培地に分散させ、30℃、48時間後生存個体数を測定し、またはそれより死滅率を求めた。

実施例1

本例は抗菌性ゼオライトとして、A型ゼオライト(NaZ)のナトリウムイオンの一部を銀および亜鉛イオンによりイオン交換して得られた銀-亜鉛-ゼオライト(NaAgZnZ 、但しZはA型ゼオライト骨格)の微粉末(平均粒子径 $\text{Dav}=1.34$

μm)を用い、NaAgZnZを約0.5%含有する紙をスプレーコート法により調製する例を示したものである。PVA、NaAgZnZ、および水を混合してPVA/NaAgZnZ/H₂Oスラリー液(PVA約5%、NaAgZnZ約2%)を調製した。紙素材としてピロバック(白)(商標:丸三製紙株式会社)を用いた。この物は、片面が山状の包装緩衝紙であり、クッション性、通気性、含浸性及び断熱保温性を有するので農業及び工業分野で広く用いられている。ピロバックのテストピース(100×100mm;厚さ0.35~0.38mm)の山面に上記スラリー液をスプレーコートした。スプレーコートにより得られた紙を約50×50mmの試験片に切断し、これを使用して既述の方法により抗菌力の試験として *Escherichia coli* 細菌の生存個体数の測定を実施し、第1表記載の結果を得た。

第1表 検液1滅中の *Escherichia coli* の数

(実施例1)

被検体 記号	紙中の抗菌金属の 含有量※	保存時間 30℃ O時間 48時間	
		O時間	48時間
P-2	Ag=0.0044%; Zn=0.0545%	1.3×10^4	0
P-BL-A	—	2.0×10^4	9.9×10^2

※ % (乾燥した紙基準)

被検体 P-2はNaAgZnZを表面コートした本発明の紙(Ag=0.0044%; Zn=0.0545 (乾燥した紙基準))である。本被検体テストに際して、*Escherichia coli*接種直後の菌数は 1.3×10^4 個であるが、48時間経過時には0個(死滅率100%)に到達している。一方、P-BL-A被検体は空試験であるが、紙素材にZnが0.0135%含まれている。P-2と同じピロバック(白)紙素材にPVA/H₂Oスラリー液(PVA約5%; 抗菌バイオライトNaAgZnZは含有せず)によるスプレーコートがP-2の場合と同様に行なわれた。P-BL-Aの試験開始時の *Escherichia coli* の菌数は 2.0×10^4 個存在していたが、48hrs経過時ではそれは約 10^2 個であっ

た。表記の2例の菌数の減少比較から、本発明の細菌に対する抗菌効果は著しく優れていることは明白である。なお、この二つの実験で用いたピロバック(白)自体には、元来Znが0.0135%含有されているが、空試験で何ら見るべき抗菌性がないことが注目される。

実施例2

本例では抗菌性バイオライトとしてA型バイオライト(NaZ)のナトリウムイオンの一部を銀および銅(Ⅱ)イオンで置換することにより得られた銀-銅(Ⅱ)-バイオライト(NaAgCuZ)の微粉末(Dav=5.5μm)を用い、実施例1と同様なスプレーコート法により0.1~0.7%(乾燥基準)のNaAgZnZを含有する紙を調製する。即ち、PVA、NaAgZnZおよび水を混合してNaAgZnZ含有量の異なるPVA/NaAgCuZ/H₂Oスラリー液(但しPVAは約5%で一定)を数種調製した。紙素材としてピロバック(白)およびHF₂₀(いずれも丸三製紙の商標)を用いた。HF₂₀は、ピロバックと同様に製造されるが、HF₂₀には山がな

くフラットであり、密度が低く、厚さが2.0mmである。クッション性、含浸性、断熱保温性が良く、かつ体密度であり、鉄鋼、建築及び化成関係の分野で広く使用されている。両者に対し表面コーティングが実施された。

上記の方法により得られた紙を約50×50mmの試験片に切断し、既述の方法による抗菌力の試験を行った。すなわち *Escherichia coli*、*Staphylococcus aureus* の一般細菌及び *Aspergillus flavus* および *Aspergillus niger* の真菌(カビ)を接種後24時間の経過時点で死滅率の測定を実施して、第2表記載の結果が得られた。

第2表 死滅率(実施例2)

被検体の記号	紙中の抗菌 金属の含有量※	死滅率% (24時間経過時点)			
		<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Aspergillus flavus</i>
M-B	Ag=37ppm Cu=145ppm	-	100	89	-
M-D	Ag=11ppm Cu=23ppm	93	100	65	75
P-C	Ag=70ppm Cu=269ppm	100	100	-	-
P-D	Ag=28ppm Cu=101ppm	100	100	-	-

※ 乾燥した紙基準

オライトの骨格)の微粉末(Dav=0.98 μmの加熱活性化粉末:H₂O≤2.1%)のシリコンコーティング済みの抗菌性ゼオライトを用いた。スプレーコート法を実施してNaAgCuYの約1%(乾燥基準)を含有する本発明の紙を調製した。即ち、Dav=0.98 μmのNaAgCuY粉末を減圧下に250℃で加熱して水分が約2.1%の活性化粉末を調製した。これを、信越化学工業株式会社製のシリコン系のコーティング剤KF-96(500cps)の四塩化炭素希釈液で処理した後、固相を液相より分離した。シリコン皮膜でコーティングされた固相のゼオライト粉末を次に減圧下に加熱し固相中のCu₂Oを完全に除去し最終的に2%のシリコンコーティングを有するNaAgCuY微粉末が調製された。前記の方法で得られた2%のシリコンコーティング済みのNaAgCuYとMC(メチルセルロース:8000cps)および水を一定比率に混合してMC/NaAgCuY/H₂Oスラリー液(MC 0.2%:NaAgCuY 2.5%)を調製し、ホスラリー液を用いてピロバック(白)のテストビ

第2表のM-BおよびM-Dは、HF₂₀へのNaAgCuZコーティングにより得られた紙に関するものであり、Ag=11または37ppm、Cu=23又は145ppm含有のHF₂₀では*Escherichia coli*および*Staphylococcus aureus*に対しては93~100%の死滅率(24時間経過時点)が得られた。またこれらの被検体は*Aspergillus niger*や*Aspergillus flavus*の真菌類に対しても表記の如く、優れた抗菌力を発揮することが判明した。被検体P-CおよびP-Dは、ピロバック(白)へのNaAgCuZコーティングにより得られた紙に関するものであり、Ag=28~70ppm、Cu=101~269ppm含有の被検体は*Escherichia coli*および*Staphylococcus aureus*のいずれの細菌に対しても100%の死滅率(24時間経過時点)を示し、好ましい抗菌力を有することが明らかとなった。

実施例3

本例は抗菌性ゼオライトとして、Y型ゼオライト(NaY)のNaの一部を銀および銅で置換した銀-銅-ゼオライト(NaAgCuY、但しYはY型ゼ

ース(100×100mm;厚さ0.35~0.38mm)に対スプレーコートを実施した。

本例で得られた紙を約50×50mmの試験片に切断し、実施例1と同様な方法で*Escherichia coli*に対する抗菌力を試験した。但し、細菌接種後24時間経過時点で生存個体数を測定した。第3表記載の結果が得られた。

第3表 検液1滅中の*Escherichia coli*の数(実施例3)

被検体の記号	紙中の抗菌 金属の含量※	保存時間	
		0時間	24時間
P-20	Ag=0.0101%;Cu=0.0266%	-	-
P-BL-B	-	-	-

※(乾燥した紙基準)

被検体の記号P-20は2%シリコンコーティングのNaAgCuYを用いた紙に関するものである。Ag=0.0101%、Cu=0.0266%(乾燥基準)を含むP-20被検体では抗菌効果は著しく大であり、接種後24時間経過時点では*Escherichia coli*の数は

Oであり、その死滅率は100%に到達している。一方、P-BL-B (抗菌性ゼオライトを含まないビロバック：紙基材中に亜鉛0.0129% 存在) は空試験であり、接種直後 2.3×10^4 個の細菌は24時間後に 1.2×10^2 に減少しているに過ぎない。これより見ても本発明の効果は大である。

実施例4

本実施例は、抗菌性ゼオライトとしてA-型ゼオライト(NaZ) のナトリウムイオンの一部を銅(Ⅱ) および亜鉛イオンで置換することにより得られた銅(Ⅱ) - 亜鉛ゼオライト(NaCuZnZ) の微粉末($\text{Oav}=3.7\mu\text{m}$) を用い、実施例1または2と同様な方法で、スプレーコート法により、NaCuZnZ を 0.1~1% (乾燥した紙基準) 保有する紙を調製した例を示すものである。即ち、PVA、NaCuZnZ および水を配合して PVA/NaAgCuZ/H₂O スラリー液(PVA約5%) を調製し、これを用いて

HF₂₀ に対し表面コートを実施された。

上記の方法により得られた紙を約50×50mmの

試験片に切断し、既述のASTM G-21 の試験法に準じて5種のカビ(既述済)の混合接種を行ってカビ抵抗性試験を実施した。試験結果を第4表に記載した。HF₂₀のNaCuZnZ の表面コートにより得られた試験片H'-2(Cu=0.046%; Zn=0.052%)では評価値は2であり、H'-10(Cu=0.008%; Zn=0.0185%)ではそれは3であった。一方、空試験(比較目的)としての試験片H'-BL (抗菌性ゼオライトを含まないHF20の試験片：但し紙自体にZn=0.011% 含有)の評価値は4である。これより見てNaAgCuZ の含有量の増大につれてカビの発育が阻止されることは明らかである。

第4表 カビ抵抗性試験(実施例4)

被検体の記号	紙中の抗菌金属の含率 (乾燥した紙基準)	評価記号
H'-2	Cu=0.046%; Zn=0.052%	2
H'-10	Cu=0.008%; Zn=0.0185%	3
H'-BL	—	4

実施例5

本実施例は、抗菌性ゼオライトとしてA-型ゼオライト(NaZ) のナトリウムイオンの一部を銅(Ⅱ) および亜鉛イオンで置換することにより得られた銅(Ⅱ) - 亜鉛ゼオライト(NaCuZnZ) の微粉末($\text{Oav}=3.7\mu\text{m}$) を用いて、実施例4と同様な方法で、スプレーコート法により、NaCuZnZ を 3~5% (乾燥した紙基準) 保有する紙を調製した例を示すものである。即ち、PVA、NaCuZnZ および水を配合して PVA/NaCuZnZ/H₂O スラリー液を調製し、これを用いてビロバック(白)に対する表面コートを実施した。

上記の方法により得られた紙を約50×50mmの試験片に切断し、既述のASTM G-21 の試験法に準じて5種のカビ(既述済)の混合接種を行ってカビ抵抗性試験を実施した。試験結果を第5表に記載した。ビロバック(白)へのNaCuZnZ の表面コートにより得られた試験片P'-2(Cu=0.178%; Zn=0.189%)では評価値は0でありP'-50(Cu=0.266%, Zn=0.274%)に於いてもそれは0

であった。一方、空試験(比較目的)用の試験片P'-BL (抗菌性ゼオライトを含まないビロバック(白)の試験片：但しZn=0.013% 含有)は4である。これより見てNaCuZnZ の含有量の増大につれてカビの発育が阻止されることは明らかである。

第5表 カビ抵抗性試験(実施例5)
抗菌性ゼオライト：NaCuZnZ 粉末

被検体の記号	紙用組成物中の抗菌金属の含率 (乾燥した紙基準)	評価記号
P'-2	Cu=0.178%; Zn=0.189%	0
P'-50	Cu=0.266%; Zn=0.274%	0
P'-BL	—	4

実施例6

本実施例は、抗菌性ゼオライト混入紙の製造実施例に関するものである。本発明の紙は次の条件で製造された。精製クラフト木材パルプ95部と実施例3で使用したのと同じ抗菌性ゼオライト(NaAgCuY) 5部とを、水を入れた遊離機に投入し、5分間に亘り攪拌溶解を行った。

特開昭62-238900 (9)

この原料をさらにピーターへ移し、約10分間叩解を行い、SRを40°にした。叩解された原料に固形分として市販のロジンリイズ剤 0.3～0.6 wt%，市販の硫酸アルミニウム 2.0wt%，および強力カチオン性合成樹脂ユーラミンP-5500（三井東圧化学製）3.0wt%を添加して抄紙原料を調製した。この抄紙原料を使って手抄き装置により、厚さ約 0.4mm、乾燥重量200g/㎡の湿紙を作成し、表面温度 105℃に調節された回転式ドライヤーを用いて10分間乾燥を行って抗菌性ジオライト混入紙を作った。

上述の方法により試作された抗菌性の紙を約 50×50mmの試験片に切断し、これを用いて、Staphylococcus aureus に対する死滅率の測定を前述の方法によって実施した。24時間経過時点の死滅率は100%であり本発明の抗菌紙は抗菌効果を有することが確認された。

実施例 7

本実施例は、抗菌性ジオライト混入紙の製造実施例に関するものである。精製晒クラフト木

材バルブを水を張った溶解機に入れ、50分間に亘る攪拌溶解を実施した。この原料をさらにピーターに移し、叩解し、SR30°にした。叩解された原料に対して固形分として、市販のロジンリイズ剤 0.3～0.6wt%および市販の硫酸アルミニウム 2.0wt%を添加し抄紙原料を調製した。この抄紙原料を使って手抄き装置で厚さ約 2mm、乾燥重量600g/㎡の湿紙を作成した。実施例3と同じNaAgCuY 抗菌性ジオライトを均一に分散させたボパールPVA-217（クラレ製）

5.0wt%溶液を用いて上記湿紙に片面コートを実施した。NaAgCuY 抗菌性ジオライトは1g/㎡付着された。得られた湿紙を 120℃で40分間に亘り熱風乾燥させて、本発明の抗菌性の紙が最終的に得られた。

上述の方法により作られた紙を約50×50mmの試験片に切断し、これを用いて、Escherichia coliに対する死滅率の測定を前述の方法によって実施した。24時間経過時の死滅率は100%であった。これより見て本例の紙の抗菌効果は優れ

ていることがわかる。

出願人：鐘紡株式会社
代表者 次

代理人：松井光夫



手続補正書

昭和61年6月30日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

1 事件の表示

昭和61年特許願第78384号

2 発明の名称

抗菌ならびに防カビ機能を有する紙及びその製造方法

3 補正をする者

事件との関係：特許出願人

住所 東京都墨田区墨田五丁目17番4号
氏名 (095) 鐘紡株式会社
住所 滋賀県草津市橋岡町3番地の2
氏名 萩原 通次

4 代理人

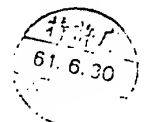
〒105
住所 東京都港区虎ノ門1-25-11、進藤ビル 201号室
氏名 (8554) 弁護士 松井 光夫

5 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6 補正の内容

別紙の通り



- (1)明細書第5頁第10行目の
「真菌(カビ菌)」を
「真菌(カビ)」に訂正する。
- (2)同上第9頁第5行目の
「真菌(カビ菌)」を
「真菌(カビ)」に訂正する。
- (3)同上第16頁下から1行目の
「ASTMG-21」を
「ASTM G-21」に訂正する。
- (4)同上第17頁第7行目の
「Aspergillus niger(ATCC 9642)」を
「Aspergillus niger(ATCC 9642)」に訂正する。
- (5)同上同頁第8行目の
「Penicillium f-uniculosum」を
「Penicillium funiculosum」に、又
「chae」を
「chae-」に夫々訂正する。
- (6)同上同頁第10行目の
「Aureobasium」を
「Aureobasidium」に訂正する。
- (7)明細書第19頁第4行目の
「PVA/NaAgZnZ/110」を
「PVA/Na Ag Zn Z / H₂ O」に訂正する。
- (8)同上第20頁の第1表中、
「1.3 10⁴」を
「1.3×10⁴」と、
「2.0 10⁴」を
「2.0×10⁴」と、及び
「9.9 10」を
「9.9×10」と夫々訂正する。
- (9)同上第21頁第20行目の
「MF20」を
「MF₂₀」と訂正する。
- (10)同上第22頁第8行目の
「Stap」を
「Stap-」に訂正する。
- (11)明細書第22頁第9行目の
「Aspergillu」を
「Aspergillus」に訂正する。
- (12)明細書第22頁第10行目の
「s flavus」を
「flavus」に訂正する。
- (13)同上同頁第13行目の
「Staphy」を
「Staphy-」に訂正する。
- (14)同上第26頁の第3表を下記の如く訂正する。

表 検液1皿中のEscherichia coliの数
(実施例3)

被検体の 記号	紙中の抗菌 金属の含量※	保 存 時 間	
		0時間	24時間
P-20 Ag=0.0101%;Cu=0.0266%		1.8×10 ⁴	0
P-8L-8	—	2.3×10 ⁴	1.2×10 ²

※(乾燥した紙基準)